

Спектрофотометрическая оценка железовосстанавливающей способности растворимого кофе

Т.Г. Цюпко*, Е.А. Тищенко, О.Б. Воронова

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Российская Федерация, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

*Адрес для переписки: Цюпко Татьяна Григорьевна, E-mail: tsypko@inbox.ru

Поступила в редакцию 14 октября 2016 г., после исправления – 7 ноября 2016 г.

Обсуждены способы определения антиоксидантной активности пищевых продуктов с использованием различных индикаторных систем. Спектрофотометрическим методом с использованием индикаторной системы Fe(III)–o-Phen проведено изучение железовосстанавливающей способности (ЖВС) кофе и индивидуальных компонентов фенольной природы, входящих в его состав – хлорогеновой (ХГК), кофейной (КК), феруловой (ФК), галловой (ГК), ванилиновой (ВК), протокатеховой (ПКК), мочевой (МК) кислот, кверцетина (КВ) и катехола (КТ). Установлено, что чувствительность определения индивидуальных антиоксидантов снижается в ряду КВ > ГК > ПКК ≈ ХГК > КК > КТ ≈ МК > ФК > ВК. Проведены выбор условий определения железовосстанавливающей способности растворимого кофе и оценка этого показателя для образцов кофе 15 наименований разных торговых марок. Показано, что ЖВС является показателем, чувствительным к используемому сырью (сорт кофе) и технологии изготовления растворимого кофе; для исследуемых образцов этот показатель лежит в диапазоне 360–420 мкмоль ГК/дм³. Обсуждена связь железовосстанавливающей способности растворимого кофе с другими характеристиками качества. Установлены положительная линейная корреляция величин ЖВС и суммарного содержания веществ фенольной природы (по Фолину-Чокальтеу) для образцов растворимого кофе и тенденция обратной связи между величинами ЖВС и индексом обжарки.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, железовосстанавливающая способность, антиоксидант, растворимый кофе.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 320-329

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.003

Spectrophotometric assessment of ferric reducing power of the instant coffee

T.G. Tsiupko*, E.A. Tishchenko, O.B. Voronova

Kuban State University, Stavropolskaia ul., 149, Krasnodar, 350040,
Russian Federation

*Corresponding author: Tat'iana G. Tsiupko, E-mail: tsypko@inbox.ru

Submitted 14 October 2016, received in revised form 07 November 2016

The methods of antioxidant activity determination of foodstuffs using different indicator systems were discussed. The investigation of ferric reducing power (FRP) of coffee and its individual phenolic components such as chlorogenic (CGA), caffeic (CA), ferulic (FA), gallic (GA), vanillic (VA), protocatechuic (PCA) and uric (UA) acids as well as quercetin (Qu) and catechol (C) using the spectrophotometric method with Fe(III) - o-Phen indicator system was carried out. It was shown that the sensitivity of the individual component determination decreased in the following sequence: Qu > GA > PCA ≈ CGA > CA > C ≈ UA > FA > VA. The examination of ferric reducing power for 15 different brands of instant coffee samples was conducted, and the evaluation of their determining conditions was done. It was shown that FRP is a sensitive criterion for the raw material (sort of coffee) as well as for production technology of the instant coffee. For the analyzed samples this criterion was between 360–420 μmol GA/l. The relation of the investigating criterion to

other quality characteristics of the instant coffee was discussed. The positive linear correlation between FRP and the total phenolics content (using the Folin-Ciocalteu method) for the instant coffee and the feedback tendency between FRP and coffee roasting index have been obtained.

Keywords: antioxidant activity, ferric reducing power, antioxidant, instant coffee

ВВЕДЕНИЕ

Открытие антиоксидантной активности (АОА) органических соединений привело к новому пониманию роли пищевых продуктов как естественного источника поступления антиоксидантов (АО) в организм человека, к сопоставлению разных продуктов по антиоксидантным свойствам, а также к производству продуктов, обогащенных антиоксидантами. Особое внимание уделяется продуктам растительного происхождения, антиоксидантные свойства которых обусловлены наличием в их составе соединений фенольной природы. Наряду с такими продуктами как чай [1, 2], какао [2], пряности [3] в качестве источника антиоксидантов широко изучается кофе жареный, в меньшей степени кофе растворимый [4-6].

Кофе растворимый является одним из продуктов переработки кофе. В процессе его производства происходит концентрирование водорастворимых компонентов, содержание некоторых из них возрастает примерно в 4-5 раз по сравнению с содержанием в жареном кофе. Вместе с этим возможна потеря термически нестабильных соединений.

Основными фенольными компонентами кофе являются хлорогеновые кислоты, содержание которых составляет до 6.5 % [7]. Stalmach A. и соавт. [8] показали, что практически все изомеры хлорогеновой кислоты, выделенные из водных экстрактов жареного кофе, проявляют антиоксидантные

свойства. В качестве потенциальных антиоксидантов кофе рассматриваются меланоидины [9], коричные кислоты и метилксантины [10]. При оценке антиоксидантной активности кофе используют способность этих соединений проявлять антиоксидантные или восстановительные свойства, вступая в реакции, протекающие по радикальному или окислительно-восстановительному механизму. Показатель АОА определяют, проводя неселективную реакцию с окислителем или веществом, генерирующим радикалы, и измеряя электрохимические или оптические свойства индикаторных систем в ходе реакции. Как правило, антиоксидантную активность выражают в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$, т.е. указывают массу или число молей $X_{ст}$ (кверцетина, тролокса, галловой кислоты и др.), которые в данных условиях дают такой же аналитический сигнал, что и 1 г изучаемого объекта. Величины антиоксидантной активности, полученные по различным методикам, трудно сопоставимы (табл. 1), однако это не мешает использовать значения АОА, найденные по одной и той же методике, для сопоставления относительной ценности однотипных продуктов.

При оценке антиоксидантной активности продукта с использованием реакций, протекающих по радикальному механизму, стремятся имитировать процессы естественного окисления с участием АО («in vivo»). Однако полного соответствия достичь не удается, а полученные результаты плохо воспроиз-

Таблица 1

Характеристики методик оценки величины АОА растворимого кофе

Table 1

Characteristics of the antioxidant activity evaluation methods for the instant coffee

Метод оценки АОА	Показатель	Значение показателя	Единица измерения	Литература
FRAP	ЖВС (железовосстанавливающая способность)	2.2-3.3	ммоль Fe^{2+} /г	[7]
		235.9-244.82	ммоль Fe^{2+} / дм ³	[11]
		19.27-34.54	гТролокс/ 100 г	[12]
ABTS	TEAC (тролокс-эквивалентная антиоксидантная активность)	18.77-36.05	гТролокс / 100 г	[12]
		41.34-49.04	ммольТролокс/ дм ³	[11]
		0.59-0.82	ммольТролокс/ г	[6]
DPHH	TEAC (тролокс-эквивалентная антиоксидантная активность)	0.62-0.72	ммольТролокс/ г	[6]
	EC ₅₀	14.81-24.92	мкг/ см ³	[12]
ORAC	адсорбционная емкость по отношению к пероксидному радикалу	2523-3028	мкмоль экв-Тролокс / г	[13]
LDL	индукционный период перекисного окисления липидов	292-948	мин	[2]
Амперометрический	ССА (суммарное содержание антиоксидантов)	32.5-85.8	мг КВ/г	[14]

водимы вследствие влияния многих факторов на протекание реакции [15].

В анализе пищевых продуктов широкое применение получили методы оценки антиоксидантной активности, использующие окислительно-восстановительные свойства антиоксидантов. Часто АОА находят методом **FRAP** (*ferric reducing/antioxidant power*), основанным на способности антиоксидантов восстанавливать ион железа(III). Ряд исследователей [7, 12, 16] справедливо предлагают называть полученную характеристику продукта – железовосстанавливающая способность (**ЖВС**).

При фотометрическом определении ЖВС используют индикаторные системы, в состав которых входит Fe(III) и органический реагент, который образует окрашенный комплекс с восстановленной формой железа (Fe(II)). В качестве таких соединений применяют трипиридилтриазин [12], гексацианоферрат калия [4], 2,2'-дипиридил, *o*-фенантролин (*o*-Phen) [17]. Индикаторные системы с двумя последними реагентами характеризуются более высокими значениями редокс-потенциалов (0.97 и 1.19 В соответственно), что позволяет расширить круг определяемых веществ. Методика оценки ЖВС пищевых продуктов с использованием этих систем имеет удовлетворительную чувствительность, метрологически обоснована и была выбрана нами в качестве инструмента исследования [19].

Целью работы является изучение антиоксидантных свойств растворимого кофе и индивидуальных компонентов фенольной природы, входящих в его состав, с использованием индикаторной системы Fe(III) – *o*-Phen и сравнение железовосстанавливающей способности различных образцов кофе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись: индивидуальные соединения, входящие в состав кофе – кверцетин (**КВ**), протокатеховая (**ПКК**), хлорогеновая (**ХГК**), кофейная (**КК**), феруловая (**ФК**), ванилиновая (**ВК**), мочева (**МК**), галловая (**ГК**) кислоты, катехол (**КТ**), тирозин, фенилаланин, а также образцы кофе – молотого жареного, растворимого и «молотого в растворимом».

Исходные растворы индивидуальных соединений готовили по точным навескам реактивов «х.ч.», используя в качестве основного растворителя бидистиллированную воду и/или этанол. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных растворов бидистиллированной водой.

Оценка ЖВС образцов кофе. Для анализа образцы кофе растворимого и «молотого в растворимом», массой 2.0 г, растворяли в 80-90 см³ горячей бидистиллированной воды, охлаждали, при необходимости фильтровали через бумажный фильтр и доводили объем раствора до 100 см³ бидистиллированной водой. Для анализа молотого жареного кофе навеску массой 2.0 г заливали 80-90 см³ го-

рячей бидистиллированной воды, смесь кипятили в течение 5 мин, охлаждали, фильтровали через бумажный фильтр и доводили объем полученного раствора до 100 см³ бидистиллированной водой.

Для оценки ЖВС индивидуальных соединений и образцов кофе в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносили компоненты индикаторной системы в количествах, чтобы после разбавления ее состав был 0.12 ммоль/дм³ Fe(III) + 0.20 ммоль/дм³ *o*-Phen (рН 3.6) [17], фиксированный объем анализируемого раствора и доводили объем реакционной смеси до метки бидистиллированной водой. Для развития окраски реакционную смесь перед регистрацией аналитического сигнала выдерживали в течение 60 минут. Измерение светопоглощения окрашенного раствора проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2МП при $\lambda = 490$ нм в кювете с толщиной 20 мм. Раствором сравнения служил раствор, содержащий компоненты индикаторной системы в тех же концентрациях, что и при проведении реакции с восстановителями. Расчет величины ЖВС проводили по предварительно построенному в диапазоне 1.0-6.0 мкмоль/дм³ градуировочному графику с учетом разбавления пробы. В качестве вещества-стандарта использовали галловую кислоту. Полученные значения величин ЖВС выражали в мкмоль ГК / г. Выбор галловой кислоты в качестве вещества-стандарта обусловлен общепринятой практикой расчета величины АОА многих пищевых продуктов, в том числе и кофе [20, 21].

Показано, что в течение 1 часа после приготовления раствора растворимого кофе, а также при выдерживании его при температуре 95 °С в течение 30 минут величина ЖВС кофе растворимого не изменяется.

Методика определения суммарного содержания фенольных соединений в кофе (метод Фолина-Чокальтеу) [22]. В мерную колбу вместимостью 25 см³ вносили 2.5 см³ раствора кофе, предварительно разбавленного в 100 раз, 0.25 см³ реактива Фолина-Чокальтеу (смесь $H_7[P(W_2O_7)]$ и $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$) и 2.5 см³ 20 %-ного раствора Na_2CO_3 . Объем доводили до метки бидистиллированной водой, перемешивали и через 30 минут измеряли оптическую плотность при $\lambda = 750$ нм в кювете с толщиной 10 мм относительно раствора сравнения. Раствор для сравнения готовили так же, заменив 2.5 см³ образца таким же количеством воды.

Расчет величины суммарного содержания фенольных соединений в образцах кофе проводили по предварительно построенному относительно вещества-стандарта (галловой кислоты) градуировочному графику в диапазоне 1.0-6.0 мкмоль ГК / дм³ с учетом разбавления пробы. Полученные значения величин суммарного содержания фенольных соединений выражали в мкмоль ГК / г.

Регистрация спектров растворов кофе и определение индекса обжарки. Спектры поглощения приготовленных растворов кофе регистри-

ровали после их разбавления в 100 раз в диапазоне длин волн 210-600 нм на спектрофотометре Agilent 8453 с диодной матрицей, в кварцевой кювете толщиной 10 мм. Раствором сравнения служила бидистиллированная вода. Значения оптической плотности (A) измеряли с шагом 1 нм. При повторных измерениях оптической плотности одного и того же раствора при $0.2 < A < 0.8$ величина S_r не превышает 0.003 ($n = 5$). При фотометрировании повторно приготовленных растворов S_r возрастает до 0.02-0.05.

Полученные спектры поглощения растворов кофе можно использовать для определения индекса обжарки, который равен величине оптической плотности при $\lambda = 420$ нм, стандартизованной к условиям эксперимента. В нашем случае учитывали разбавление исходного раствора пробы в 100 раз и массу навески образца (2 г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимодействия индивидуальных компонентов с индикаторной системой $Fe(III) - o-Phen$. Железовосстанавливающая способность пищевого продукта, как интегральный показатель, обусловлена действием широкого спектра восстановителей органической природы. Донорные свойства фенольным соединениям обеспечивают гидроксильные группы бензольного кольца. Содержания в кофе биоактивных веществ, проявляющих антиоксидантные свойства, колеблются от нескольких до сотых долей процентов (табл. 2).

Необходимо отметить, что некоторые из этих соединений (табл. 2) считаются «потенциальными антиоксидантами». Так, вещества, относящиеся к группе метилксантинов – кофеин, теобромин и теофиллин, в структурах молекул которых отсутствуют донорные –ОН-группы, не вступают в реакции окисления-восстановления с индикаторными си-

стемами, содержащими окисленную форму железа ($Fe(III)$). Однако в процессе пищеварения они образуют метаболиты, проявляющие антиоксидантные свойства. Так, методами ORAC и ABTS подтверждены антиоксидантные свойства метилмочевых кислот, являющихся метаболитами кофеина [10]. Кроме того, антиоксидантные свойства могут проявляться в зависимости от формы, в которой соединение находится в реакционной среде. Например, наличие электроно-донорных заместителей в C_8 -положении пуриновой группы обуславливает антиоксидантные свойства мочевой кислоты, находящейся в енольной форме, в то время как кето-форма такими свойствами обладать не может [25]. Таким образом, необходимо выделить круг веществ фенольной природы, входящих в состав кофе, способных вступать в реакцию с индикаторной системой $Fe(III) - o-Phen$, и охарактеризовать их железовосстанавливающую способность.

При изучении ЖВС индивидуальных веществ фенольной природы (КВ, ХГК, КК, ГК, ПКК, ФК, ВК, МК, КТ) их вводили в реакцию с индикаторной системой и регистрировали аналитический сигнал (оптическую плотность), обусловленный протеканием редокс-реакции с образованием окрашенного комплекса восстановленной формы $Fe(II)$ с $o-Phen$. В условиях проведения эксперимента градуировочные зависимости для всех исследованных веществ линейны в широком диапазоне концентраций (от 1.0 до 10 мкмоль / $дм^3$) с различающимися коэффициентами чувствительности (рис. 1). По полученным градуировочным графикам можно определить концентрацию индивидуального АО в модельном растворе с погрешностью, не превышающей 5 %. Пределы обнаружения индивидуальных АО различаются, но во всех случаях близки к 0.3 мкмоль / $дм^3$.

Таблица 2

«Потенциальные антиоксиданты» и их содержание в растворимом кофе

Table 2

«Potential antioxidants» and their content in the instant coffee

Компонент кофе	Содержание, % мас.	Литература
Хлорогеновая кислота	1.5-6.5	[7]
Кофейная кислота	0.08-0.10	[23]
Феруловая кислота	0.08-0.09	[23]
Галловая кислота	0.08-0.14	[23]
Катехин	0.06-0.08	[23]
Кофеин	1.8-4.8	[7, 24]

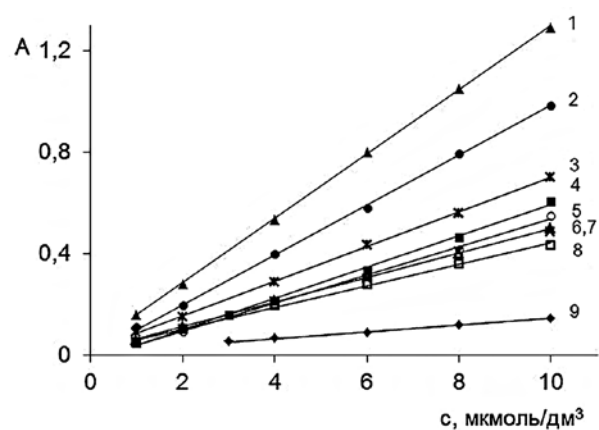


Рис. 1. «Веер градуировочных графиков» для определения концентраций (мкмоль/ $дм^3$) антиоксидантов: 1 – КВ, 2 – ГК, 3 – ПКК, 4 – ХГК, 5 – КК, 6 – МК, 7 – КТ, 8 – ФК, 9 – ВК

Fig. 1. «A fan of calibration graphs» for the determination of antioxidant concentrations: 1 – Qu, 2 – GA, 3 – PCA, 4 – CGA, 5 – CA, 6 – UA, 7 – C, 8 – FA, 9 – VA

Чувствительность определения разных АО снижается в ряду $KB > GK > ПКК \approx ХГК > КК > КТ \approx МК > ФК > ВК$. Приведенный «ряд активности антиоксидантов» согласуется с рядом, полученным нами ранее, и связан со стехиометрией реакций и разной скоростью взаимодействия антиоксидантов с окислителем [26]. Установлено, что чувствительность определения протокатеховой, хлорогеновой и кофейной кислот с применяемой индикаторной системой изменяется незначительно (0.068, 0.062 и 0.054 соответственно), но отличается от чувствительности определения галловой кислоты (0.097). ЖВС ванилиновой кислоты (3-монометилловый эфир протокатеховой кислоты) приблизительно в 5 раз ниже, чем протокатеховой кислоты и в 7 раз ниже галловой. Аминокислоты (тирозин, фенилаланин), взаимодействующие в системах ORAC и ABTS [27], не проявили ЖВС с индикаторной системой $Fe(III) - o-Phen$.

Оценка величины ЖВС образцов кофе растворимого. С учетом результатов, полученных для индивидуальных антиоксидантов, были проведены выбор рабочих условий определения и оценка ЖВС образцов молотого жареного и растворимого кофе.

Показано, что введение верификационного компонента (аликвоты пробы растворимого кофе) в растворы при построении градуировочного графика по веществу-стандарту (ГК) практически не изменяет величину тангенса угла наклона, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы продукта на величину ЖВС. С другой стороны, большое содержание антиоксидантов в анализируемом объекте может оказать влияние на правильность определения ЖВС, что приводит к необходимости выбора объема пробы, вводимой в реакцию с ин-

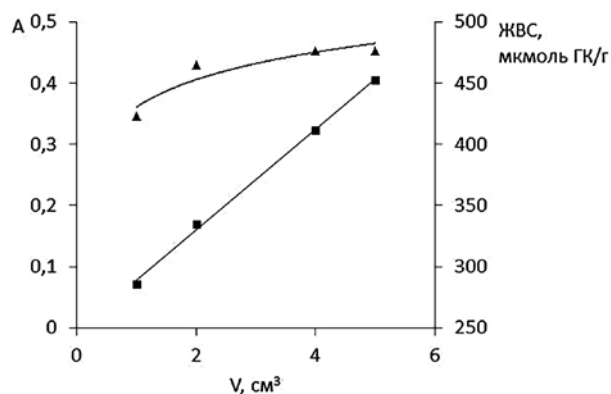


Рис. 2. Зависимость величины ЖВС (1) и аналитического сигнала (2) от объема пробы кофе, вводимого в реакцию

Fig. 2. The relation of FRP (1) and analytical signal (2) from the coffee sample volume introduced into the reaction

дикаторной системой. При установлении рабочих условий стремились максимизировать аналитический сигнал при λ_{max} в условиях сохранения его пропорционального возрастания при увеличении объема пробы, вводимой в реакцию с индикаторной системой, и минимизировать разброс результатов в параллельных опытах. Показано, что при введении в реакцию от 1.0 до 5.0 см³ пробы, предварительно разбавленной в соотношении (1 : 100), наблюдается линейное возрастание аналитического сигнала. Определение целесообразно проводить при введении 2.0-3.0 см³ образца в указанном разбавлении на 100 см³ реакционной смеси (рис. 2). С учетом выбранных условий разбавления исходного раствора кофе и его объема, вводимого в реакцию, оценена ЖВС образцов кофе.

Таблица 3

Усредненные значения ЖВС растворимого кофе некоторых наименований разных партий

Table 3

FRP average values of the instant coffee samples from the selected brands and their different consignments

Наименование	Шифр партии образца	ЖВС, мкмоль ГК/г	W,%	Усредненное значение ЖВС, мкмоль ГК/г	ΔI,%
Nescafe Classic	NC 2	410	1.0	400 ± 24	2.0
	NC 5	397	1.2		1.3
	NC 7	392	0.77		2.5
	NC 8	400	0.34		0.56
Nescafe Gold	NG1	335	0.75	334 ± 18	0.3
	NG4	341	1.1		2.1
	NG5	327	0.25		2.1
	NG6	334	0.54		0
Jacobs Monarch	JM 5	383	0.63	389 ± 35	1.5
	JM 6	398	0.71		1.8
	JM 7	398	1.7		1.8
	JM 8	377	1.1		3.1
Московская кофейня на паях Суаре	МКП С 1	413	1.7	409 ± 87	1.0
	МКП С 2	378	1.3		7.6
	МКП С 3	401	0.82		2.0
	МКП С 4	443	2.6		8.3

Таблица 4

Усредненные величины ЖВС растворимого и молотого жареного кофе

Table 4

FRP average values of the instant and ground roasted instant coffees

Наименование кофе	ЖВС, мкмоль ГК/г	Наименование кофе	ЖВС, мкмоль ГК/г
Растворимый		Московская кофейня на паях Колумбо*	379 ± 30
Nescafe Green blend	441 ± 35	Café Crème Grande Reserva	374 ± 30
Nescafe Montego	421 ± 34	Nescafe Gold	367 ± 27
Московская кофейня на паях Суаре*	409 ± 32	«Молотый в растворимом»	
Жокей Триумф	407 ± 32	Italiano Espresso	330 ± 26
Черная карта Gold*	406 ± 32	Bourbon Espresso	290 ± 23
Nescafe Classic*	400 ± 32	Jacobs Monarch Millicano	278 ± 21
Московская кофейня на паях Арабика*	390 ± 30	Молотый жареный	
Jacobs Monarch *	389 ± 30	Жокей Триумф	159 ± 13
Чибо Эксклюзив	386 ± 31	Чибо Эксклюзив	154 ± 13
Жардин Колумбия Меделлин*	383 ± 31	Jacobs Monarch	144 ± 12

Примечание: * – приведены усредненные значения ЖВС по нескольким партиям кофе; погрешность определения приписана согласно МВИ [19].

Для обеспечения возможности проведения статистически обоснованного сравнения полученных результатов анализ проводили по следующей схеме: от каждого образца кофе отбирали три пробы, оценку ЖВС каждой из которых проводили в трех параллельных определениях. Проанализированы образцы растворимого кофе 15 наименований разных торговых марок. Относительное стандартное отклонение единичного определения (S_e) составляло не более 0.01; относительное стандартное отклонение для выборки – не более 0.03.

Анализ полученных усредненных величин ЖВС для кофе, представленных образцами нескольких партий продукта, показывает, что относительное отклонение среднего значения ЖВС для отдельного образца от усредненного значения ЖВС для всех образцов партий одного наименования не превышало 10 % (табл. 3).

Для образцов кофе Nescafe Gold и Nescafe Classic, представленных достаточным количеством партий продукта ($n_{NG} = 9$; $m_{NC} = 10$), были получены массивы данных. Результаты проверяли на однородность по критерию Фишера и на равенство средних по t -тесту. Сравнение величин ЖВС, полученных для образцов Nescafe Gold и Nescafe Classic, показало, что различие средних (347 и 399 мкмоль ГК / г соответственно) статистически значимо ($t_{расч} = 8.46$; $t_{крит} = 1.78$ при $\alpha = 0.05$). Принимая во внимание, что технологии получения кофе этих наименований предусматривают разные способы высушивания кофейного экстракта – сублимацию (для Nescafe Gold) и распыление (для Nescafe Classic), можно ожидать чувствительность изучаемого показателя к некоторым особенностям производства растворимого кофе.

Значения величин ЖВС для всех проанализированных образцов кофе сведены в табл. 4. Как видно, исследуемые образцы, относящиеся к разным видам продукции, имеют неперекрывающиеся диапазоны значений величины ЖВС, составляющие 360-420, 280-330 и 145-160 мкмоль ГК / г для растворимого, «молотого в растворимом» и молотого жареного кофе, соответственно.

Величина ЖВС кофе Nescafe Green blend несколько отличается от величин ЖВС других образцов растворимого кофе и составляет 441 мкмоль ГК/г. Это, вероятно, связано с тем, что при производстве данного продукта используется смесь жареных и зеленых зерен и из последних могут извлекаться неразрушенные термической обработкой полифенольные соединения, вносящие дополнительный вклад в величину ЖВС. Таким образом, все проанализированные образцы растворимого кофе, кроме образца Nescafe Green blend, имеют значения ЖВС, отличающиеся от среднего в пределах 13 %.

Для образцов растворимого кофе Жардин Колумбия Меделлин (383±31) и Жардин Кения Килиманджаро (458 ± 37), изготовленных из разных сортов кофе, различие средних величин ЖВС существенно. В то время как для образцов кофе Колумбо, Суаре и Арабика (производитель ЗАО «Московская кофейня на паях») величины ЖВС близки.

Согласно рекламе производителей кофе, продукт, изготовленный по технологии «молотый в растворимом», отличается богатым вкусом и ароматом. Однако, как показали наши исследования, ЖВС таких образцов кофе в среднем на 25 % ниже, чем ЖВС растворимого кофе.

Значение величин ЖВС образцов растворимого кофе Jacobs Monarch и Жокей Триумф в среднем в 2.7 раза превышает значение этих величин для

образцов молотого жареного кофе, что приблизительно соответствует максимальной степени экстрагирования водорастворимых компонентов из молотых жареных зерен (40-45 %) [28].

Таким образом, проведенные исследования показали, что ЖВС растворимого кофе является показателем, чувствительным к используемому сырью (сорт кофе) и технологии изготовления и колеблется в диапазоне 360-420 мкмоль ГК / дм³.

Связь ЖВС растворимого кофе с другими характеристиками качества. Показатель ЖВС имеет объективный характер и может использоваться как показатель качества, подобно оценкам энергетической ценности пищевых продуктов. Этот показатель близок к действительному значению соответствующей физической величины – суммарному содержанию водорастворимых антиоксидантов в исследуемой пробе [26]. Поэтому можно ожидать корреляцию величин ЖВС и суммарного содержания веществ фенольной природы, определенных методом Фолина-Чокальтеу (общепринятый метод) для образцов растворимого кофе. Наши исследования подтвердили это предположение. Для образцов растворимого кофе суммарное содержание веществ фенольной природы колеблется в диапазоне 590-720 мкмоль ГК / дм³ с медианой 661 мкмоль ГК / дм³. Приблизительно 50 % образцов растворимого кофе имеет значение этого показателя на уровне 630-690 мкмоль ГК/дм³. Установлена достоверная линейная корреляция между величинами ЖВС и суммарным содержанием веществ фенольной природы ($r_{\text{экс}} = 0.71$; $r_{\text{крит}} = 0.38$ при $\alpha = 0.05$ и $f = 26$), характеризующаяся существенной степенью увязывания показателей.

Известно, что обжарка зерен кофе сопровождается изменением их химического состава. Под действием высоких температур происходит частичная деградация хлорогеновых кислот и образование меланоидинов – высокомолекулярных соединений, являющихся продуктами реакций Майяра и карамелизации углеводов [29, 30]. На качественном уровне эту тенденцию мы отметили, анализируя спектры поглощения растворов образцов растворимого

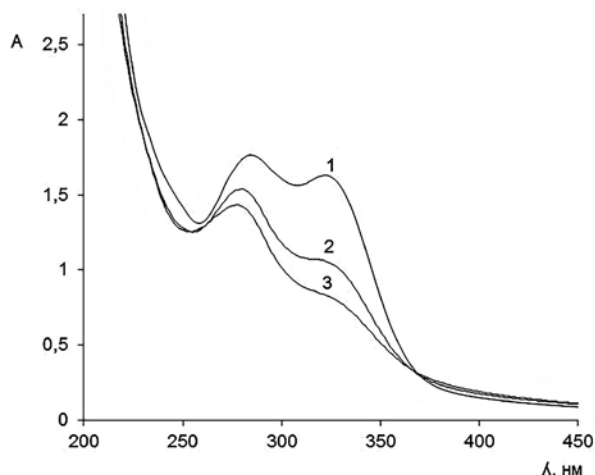


Рис. 3. Спектры поглощения растворов растворимого кофе: 1 – Nescafe Green blend, 2 – Nescafe Gold, 3 – Nescafe Gold крепкий

Fig. 3. The absorption spectra of the instant coffee solutions: 1 – Nescafe Green blend, 2 – Nescafe Gold, 3 – Nescafe Gold strong

кофе Nescafe Green blend, Gold и Gold крепкий, зарегистрированных в диапазоне длин волн 210-600 нм (рис. 3). При увеличении степени обжарки на спектре растворов кофе наблюдается уменьшение пика с максимумом при $\lambda = 280$ нм, который обусловлен присутствием в продукте хлорогеновых и других органических кислот, белков, пептидов, тригонеллина, кофеина и др. Одновременно наблюдается незначительное увеличение оптической плотности при $\lambda = 420$ нм. Величину поглощения растворов кофе при этой длине волны (с учетом разбавления исследуемых образцов), предлагают рассматривать как индекс обжарки [31,32], который характеризует суммарное содержание меланоидинов.

Наблюдается тенденция обратной связи между показателями ЖВС и индексом обжарки, проиллюстрированная на примере некоторых исследуемых образцов (табл. 5), что, вероятно, связано с деградацией в процессе обжарки антиоксидантов, преимущественно хлорогеновых кислот, обладающих высокой ЖВС, и образованием группы высокомолекулярных веществ с более низкими антиоксидантными свойствами.

Таблица 5

Железовосстанавливающая способность и индекс обжарки некоторых образцов растворимого кофе

Table 5

The ferric reducing power and roasting index of the selected instant coffee samples

Наименование образца	ЖВС, мкмоль ГК / дм ³	Индекс обжарки
Nescafe Gold	367	7.1
Nescafe Green blend	441	5.0
Jacobs Monarch (JM 6)	398	7.4
Jacobs Monarch (JM 4)	347	8.3
Московская кофейня на паях Суаре (С 1)	413	5.8
Московская кофейня на паях Суаре (С 2)	378	6.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена железовосстанавливающая способность индивидуальных компонентов фенольной природы, входящих в состав кофе растворимого, с использованием индикаторной системы *Fe(III) – o-Phen*. Установлено, что чувствительность определения разных АО снижается в ряду $KB > GK > ПКК \approx ХГК > КК > КТ \approx МК > ФК > ВК$.

В выбранных условиях проведена оценка железовосстанавливающей способности образцов растворимого кофе 15 наименований разных торговых марок. Показано, что ЖВС является показателем чувствительным к используемому сырью (сорт кофе) и технологии изготовления растворимого кофе; для исследуемых образцов этот показатель лежит в диапазоне 360–420 мкмоль ГК / дм³.

Рассмотрена связь железовосстанавливающей способности растворимого кофе с другими характеристиками качества. Установлены положительная линейная корреляция величин ЖВС и суммарного содержания веществ фенольной природы (по Фолину-Чокальтеу) для образцов растворимого кофе и тенденция обратной связи между величинами ЖВС и индексом обжарки.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-00812.

Acknowledgements

This work was financially supported by RFBR (grant 14-03-00812)

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольтамперометрическая оценка антиоксидантной емкости чая на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками / Г.К. Зиятдинова [и др.] // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 2. С. 145–152.
2. Richelle M., Tavazzi I., Offord E. Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, and tea) prepared per cup serving // Food Chem. 2001. V. 49, № 7. P. 3438–3442.
3. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Оценка антиоксидантных свойств специй по данным циклической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 10. С. 990–997.
4. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee / M. Daglia [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2000. V. 48, № 5. P. 1449–1454.
5. Cammerer B., Kroh L.W. Antioxidant activity of coffee brews // Eur Food Res Technol. 2006. V. 223. P. 469–474.
6. Brezova V., Slebošková A., Stasko A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study // Food Chem. 2009. V. 114. P. 859–868.
7. Contribution of chlorogenic acids to the iron-reducing activity of coffee beverages / D.P. Moreira [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53, № 5. P. 1399–1402.
8. On-line HPLC analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in brewed, paper-filtered coffee / A. Stalmach [et al.] // Braz. J. Plant Physiol. 2006. V. 18, № 1. P. 253–262.

9. Delgado-Andrade C., Rufian-Henares J.A., Morales F.J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods // Agric. Food Chem. 2005. V. 53, № 20. P. 7832–7836.
10. Gomez-Ruiz J.A., Leake D.S., Ames J.M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites // Food Chem. 2007. V. 55, № 17. P. 6962–6969.
11. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition / T. Niseteo [et al.] // Food Chem. 2012. V. 134. P. 1870–1877.
12. Vignoli J.A., Bassoli D.G., Benassi M.T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material // Food Chem. 2011. V. 124. P. 863–868.
13. Esquivel P., Jimenez V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products // Food Research International. 2012. V. 46. P. 488–495.
14. Определение содержания антиоксидантов в кофе амперометрическим методом / А.Я. Яшин [и др.] // Пиво и напитки. 2009. № 2. С. 47–49.
15. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 63–75.
16. Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Будников Г.К. Кулонометрическая оценка железовосстанавливающей способности некоторых продуктов питания // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 24, № 4. С. 72–79.
17. Определение антиоксидантной активности пищевых продуктов с использованием индикаторной системы *Fe(III) / Fe(II) – органический реагент* / З.А. Темердашев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 11. С. 15–19.
18. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов с использованием индикаторной системы на основе фенантролиновых комплексов железа / Т.Г. Цюпко [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. 2011. № 5–6. С. 84–87.
19. МУ 08-47/275 Спектрофотометрический метод измерений антиоксидантной активности пищевых продуктов. ФР 1.31.2011.09197. Краснодар. 2010. 14 с.
20. Influence of brewing method and acidity regulators on the antioxidant capacity of coffee brews / M. Perez-Martinez [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 58. P. 2958–2965.
21. Balasundram N., Sundram K., Samman S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses // Food Chem. 2006. V. 99. P. 191–203.
22. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent // Methods Enzymol. 1999. V. 299. P. 152–178.
23. HPLC coupled to UV–vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market / K. Belguidoum [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. V. 45, № 4. P. 1314–1320.
24. A comparative study on caffeine estimation in coffee samples by different methods / T.N. Gopinandhan [et al.] // Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci. 2014. V. 1, № 8. P. 4–8.
25. Jovanovic S.V., Simic M. G. One-electron redox potentials of purines and pyrimidines // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 974–978.
26. Определение суммарного содержания антиоксидантов методом FRAP / Т.Г. Цюпко [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 3. С. 287–298.

27. Николаев И.В. Изучение механизмов антиоксидантного действия пептидов и их композиции: автореф. дис. канд. хим. наук: 28.02.12. М., 2012. 21 с.
28. Блиникова О.М. Товароведение и экспертиза вкусовых товаров: учеб. пособие // Мичуринск.: МичГАУ, 2007. 234 с.
29. Castillo M.D., Ames J.M., Gordon M.H. Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50, № 13. P. 3698-3703.
30. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека / Я.И. Яшин [и др.]. М.: ТрансЛит, 2009. 212 с.
31. Evaluation of spent coffee obtained from the most common coffeemakers as a source of hydrophilic bioactive compounds / J. Bravo [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2012. V. 60. P.12565-12573.
32. Extraction of coffee antioxidants: Impact of brewing time and method / I. A. Ludwig [et al.] // *Food Research International*. 2012. V. 48. P. 57-64.

REFERENCES

1. Ziyatdinova G.K., Nizamova A.M., Aytuganova I.I., Budnikov H.C. Voltammetric evaluation of the antioxidant capacity of tea on electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 2, pp. 132-139. doi: 10.1134/S1061934813020172.
2. Richelle M., Tavazzi I., Offord E. Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, and tea) prepared per cup serving. *Food Chem*, 2001, vol. 49, no. 7, pp. 3438-3442. doi: 10.1021/jf0101410.
3. Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Evaluation of the antioxidant properties of spices by cyclic voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 69, no. 10, pp. 990-997. doi: 10.1134/S1061934814100189.
4. Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Berte F., Gazzani G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. *J. Agric. Food Chem*, 2000, vol. 48, pp. 1449-1454. doi: 10.1021/jf990510g.
5. Cammerer B., Kroh L.W. Antioxidant activity of coffee brews. *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, vol. 223, no. 5. pp. 469-474. doi: 10.1007/s00217-005-0226-4.
6. Brezova V., Slebođova A., Stasko A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. *Food Chem.*, 2009, vol. 114, pp. 859-868. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.10.025.
7. Moreira D.P., Monteiro M.C., Ribeiro-Alves M., Donangelo C.M., Trugo L.C. Contribution of chlorogenic acids to the iron-reducing activity of coffee beverages. *J. Agric. Food Chem*, 2005, vol. 53, no. 5, pp. 1399-1402.
8. Stalmach A., Mullen W., Nagai C., Crozier A. On-line HPLC analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in brewed, paper-filtered coffee. *Braz. J. Plant Physiol*, 2006, vol. 18, no. 1, pp. 253-262. doi: org/10.1590/S1677-04202006000100018.
9. Delgado-Andrade C., Rufian-Henares J.A., Morales F.J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. *Agric. Food Chem*, 2005, vol. 53, no. 20, pp. 7832-7836. doi: 10.1021/jf0512353.
10. Gomez-Ruiz J.A., Leake D.S., Ames J.M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites. *Food Chem*, 2007, vol. 55, no. 17, pp. 6962-6969. doi: 10.1021/jf0710985.
11. Niseteo T., Komes D., Belscak-Cvitanovic A., Horzic D., Budec M. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition. *Food Chem*, 2012, vol. 134, pp. 1870-1877. doi: org/10.1016/j.foodchem.2012.03.095.
12. Vignoli J.A., Bassoli D.G., Benassi M.T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food Chem*, 2011, vol. 124, pp. 863-868. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.07.008.
13. Esquivel P., Jimenez V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 2012, vol. 46, pp. 488-495. doi: org/10.1016/j.foodres.2013.09.028.
14. Iashin I.A., Chernousova N.I., Fedina N.I., Levin D.A., Mironov S.F. [Determination of the content of antioxidants in coffee using amperometric method]. *Pivo i napitki* [Beer and beverages], 2009, no. 2, pp. 47-49 (in Russian).
15. Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'tseva E.V. [Methods of study of antioxidants]. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia* [Chemistry of plant raw material], 2004, no. 3, pp. 63-75. (in Russian).
16. Ziyatdinova G.K., Nizamova A.M., Budnikov H.C. [Coulometric evaluation of ferric reducing antioxidant power of some foodstuff]. *Butlerov Communications*, 2011, vol. 24, no. 4, pp. 72-79. (in Russian).
17. Temerdashev Z.A., Khrapko N. V., Tsiupko T.G., Voronova O.B., Balaba A.N. [Determination of antioxidant activity of foodstuff using of Fe(III) / Fe(II) – organic reagent indicator system]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2006, vol. 72, no. 11, pp. 15-19 (in Russian).
18. Tsiupko T.G., Chuprinina D.A., Nikolaeva N.A., Voronova O.B., Temerdashev Z.A. [Evaluation of antioxidant activity of foodstuffs using of indicator system based on phenanthroline complexes of iron]. *Izvestiya vuzov. Pishchevaia tekhnologiya* [Proceedings of Higher Education. Food technology], 2011, no. 5-6, pp. 84-87 (in Russian).
19. Metodicheskie ukazaniia 08-47/275 [Methodical instructions 08-47/275] *Spektrofotometricheskii metod izmerenii antioksidantnoi aktivnosti pishchevykh produktov* [Spectrophotometric determination of antioxidant activity of foodstuffs]. FR 1.31.2011.09197. Krasnodar. 2010. 14 p. (in Russian).
20. Perez-Martinez M., Caemmerer B., Paz De Pen M., Cid C., Kroh L. W. Influence of brewing method and acidity regulators on the antioxidant capacity of coffee brews. *J. Agric. Food Chem*, 2010, vol. 58, pp. 2958-2965. doi: 10.1021/jf9037375.
21. Balasundram N., Sundram K., Samman S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem*, 2006, vol. 99, pp. 191-203. doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.042.
22. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol*, 1999, vol. 299, pp. 152-178.
23. Belguidoum K., Amira-Guebailia H., Boulmouk Y., Houache O. HPLC coupled to UV-vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, no. 4, pp. 1314-1320. doi: org/10.1016/j.jtice.2014.03.014.
24. Gopinandhan T. N., Banakar M., Ashwini M.S., Basavaraj K. A comparative study on caffeine estimation in coffee samples by different methods. *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci*, 2014, vol. 1, no. 8, pp. 4-8.
25. Jovanovic S. V., Simic M. G. One-electron redox potentials of purines and pyrimidines. *J. Phys. Chem*, 1986, vol. 90, pp. 974-978.
26. Tsiupko T.G., Petrakova I.S., Brilenok N.S., Nikolaeva N.A., Chuprinina D.A., Temerdashev Z.A., Vershinin V.I. [Determination

of total content of antioxidants by FRAP assay]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2011, vol. 15, no. 3, pp. 287-298 (in Russian).

27. Nikolaev I.V. *Izuchenie mekhanizmov antioksidantnogo deistviia peptidov i ih kompozitsii* [Studying the mechanisms of antioxidant activity of the peptides and their composition]: thesis chem. sci. abstr.: 28.02.12. M., 2012. 21 p. (in Russian).

28. Blinnikova O.M. *Tovarovedenie i ekspertiza vkusovykh tovarov: uchebnoe posobie* [Commodity and examination of goods flavor: training manual]. Michurinsk, MichGAU Publ., 2007. 234 p. (in Russian).

29. Castillo M.D., Ames J.M, Gordon M.H. Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 13, pp. 3698-3703. doi: 10.1021/jf011702q.

30. Iashin Ia.I., Ryzhnev V.Iu., Iashin A.Ia., Chernousova N.I. *Prirodnye antioksidanty. Soderzhanie v pishchevykh produktakh i ikh vliianie na zdorov'e i starenie cheloveka* [Natural antioxidants. The content in foods and their effect on human health and aging]. Moscow, TransL it Publ., 2009. 212 p. (in Russian).

31. Bravo J., Juaniz I., Monente C., Caemmerer B., Kroh L.W., Paz De Pena M., Cid C. Evaluation of spent coffee obtained from the most common coffeemakers as a source of hydrophilic bioactive compounds. *J. Agric. Food Chem.* 2012, vol. 60, pp. 12565-12573.

32. Ludwig I.A., Sanchez L., Caemmerer B., Kroh L.W., Paz De Pena M., Cid C. Extraction of coffee antioxidants: Impact of brewing time and method. *Food Research International*. 2012, vol. 48, pp. 57-64.